

## NON-TOXIC ANTIFOULING PAINT COMPOSITION

Patent Number: JP62252480

Publication date: 1987-11-04

Inventor(s): TERAJIMA HIROKAZU; others: 02

Applicant(s):: KANSAI PAINT CO LTD

Requested Patent:  JP62252480

Application Number: JP19860095599 19860424

Priority Number(s):

IPC Classification: C09D5/14 ; C09D3/82

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To provide an antifouling paint compsn. which is non-toxic and gives a coating film exhibiting excellent antifouling properties over a long period of time, containing a reaction-curing silicone resin compsn. and a silicone resin having hydroxyl groups and an average MW within a specified range in a specified weight ratio.

**CONSTITUTION:** The title non-toxic antifouling paint compsn. contains 99-50wt% (on a solid basis) reaction-curing silicone resin compsn. (A) and 1-50wt% sili cone resin (B) having hydroxyl groups and an average MW of 250-200,000, represented by formula I (wherein R is H, a 1-10C alkyl, an aryl or an aralkyl; R' is a 1-10C bivalent aliph. hydrocarbon group which may be interrupted through -NH-, an ester or ether linkage; and x and y are each a number of 0.01-4 and x+y is not greater than 4). Preferred examples of the component B are silicone resins of formulas II and III (wherein R' is an aliph. hydrocarbon).

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

BEST AVAILABLE COPY

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-252480

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>C 09 D 5/14  
3/82

識別記号

P Q J  
P M U

庁内整理番号

7224-4J  
6516-4J

④公開 昭和62年(1987)11月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称 無毒性防汚塗料組成物

⑥特願 昭61-95599

⑦出願 昭61(1986)4月24日

⑧発明者 寺嶋 弘和 平塚市東八幡4丁目17番1号

⑨発明者 名西 靖 平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑩発明者 米原 洋一 平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑪出願人 関西ペイント株式会社 尼崎市神崎町33番1号

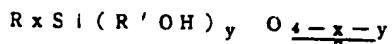
## 明細書

## 1. 発明の名称

無毒性防汚塗料組成物

## 2. 特許請求の範囲

反応硬化形シリコーン樹脂組成物 99~50重量% (樹脂固形分) 及び下記一般式



式中、Rは水素、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキル基、アリール基又はアラルキル基、R'はエーテル基、エステル基、-NH-を介在してもよいC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>の2価脂肪族炭化水素基を示し、そしてx及びyはそれぞれ0.01~4の値で、かつx+yは4以下の値を示す。

て表わされるる平均分子量250~200,000の水酸基含有シリコーン樹脂1~50重量%を含有することを特徴とする無毒性防汚塗料組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、毒性防汚剤を含まない無毒性防汚塗料組成物に関し、さらに詳細には、例えば船舶、港湾施設、ブイ、パイプライン、橋梁、海底基地、海底油田掘削設備、発電所の導水路管、養殖網、定置網など(以下、これらを「水中構造物」と総称する)に塗装して、これらの表面に水中生物の付着生育を防止するために好適な防汚塗膜を与える塗料組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

海、河川、湖沼などの水中には、例えばフジツボ、ホヤ、セルプラ、ムラサキイガイ、カラスガイ、フサコケムシ、アオノリ、アオサなどの生物が多数棲息しており、このような水中に上記水中構造物が設置もしくは就航すると、その飛沫部から浸水部表面に生物が付着生育して種々の被害が発生する。例えば、船体に生物が付着すると水との摩擦抵抗が増大し航行速度の低下を生じ、一定の速度を維持するためには燃料消費量が増加し経

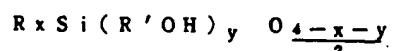
済的に好ましくない。また、港湾施設などの水中もしくは水面に固定させておく構造物に生物が付着するとこれらが有する個々の機能を十分に発揮することが困難となり、しかも基材を侵食することもある。さらに、餌食網、定置網に付着すると網目が閉塞し魚類を致死させことがある。

従来、水中構造物に水中生物が付着生育するのを防止するために、有機錫化合物、亜酸化銅などの毒性防汚剤を配合した防汚塗料を該構造物に塗装していた。該塗料を水中構造物に塗装しておくことによって水中生物の付着生育はほぼ防止できたが、しかしながら毒性の防汚剤を用いているために、該塗料の製造、塗装時において環境安全衛生上好ましくなく、しかも水中において塗膜から毒性防汚剤が徐々に溶出させてるので、長期的にみれば水域を汚染するおそれがあり、魚貝類に対しても悪影響を及ぼすことも予想されるのである。もっとも、これら問題点を解決するために上記した毒性防汚剤を配合しない、すなわち、オリゴマー状室温硬化型シリコーン樹脂単独もしくは

#### [問題点を解決するための手段]

本発明者等は、従来の欠点を改良した無毒性防汚塗料を得るために種々検討を重ねた結果、反応硬化形シリコーン樹脂と実質的に反応せず、Siに脂肪族炭化水素基を介して水酸基が導入された水酸基含有シリコーン樹脂が該反応硬化形シリコーン樹脂と相溶し、かつ両者を含有する組成物を用いて硬化させた塗膜には前記水酸基が消費されることなく塗膜に残存して該水酸基による親水性と反応硬化形シリコーン樹脂及び水酸基含有シリコーン樹脂の疎水性とのバランスが良く保たれ優れた防汚性を示すことを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、反応硬化形シリコーン樹脂組成物 99 ~ 50 重量% (樹脂固形分) 及び、下記一般式



式中、R は水素、C<sub>1</sub>~10 アルキル基、アリール基又はアラルキル基、R' はエーテル基、

シリコーンオイルとの混合物、またはオリゴマー状室温硬化型シリコーン樹脂と流動バラフィンもしくはペトロラタムとの混合物を用いた無毒性防汚塗料が提案されている。これらはいずれも塗膜の表面張力を低くして防汚性を付与させようとするものであり、本発明者がこれらの無毒性防汚塗料について検討を行なったところ、上記シリコーン樹脂単独もしくはシリコーンオイルとの混合物は防汚性能に劣り、また、これらに流動バラフィンもしくはペトロラタムを混合したものは、防汚性能は若干改良されるが毒性防汚剤を含む塗料に比べて防汚持続性が劣り、実用上不十分であることが判明した。

#### [発明が解決しようとする問題点]

本発明は、毒性防汚剤を使用することなしに、長期間にわたってすぐれた防汚性 (水中構造物に水中生物が付着生育するのを防止すること、以下同様) を有する無毒性防汚塗料を提供することを目的としてなされたものである。

エステル基、-NH-を介在してもよい C<sub>1</sub>~10 の 2 領脂肪族炭化水素基を示し、そして x 及び y はそれぞれ 0.0 1 ~ 4 の値で、かつ x + y は 4 以下の値を示す、

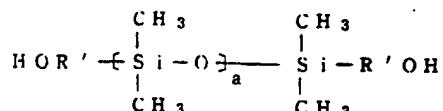
で表わされる平均分子量 250 ~ 200,000 の水酸基含有シリコーン樹脂 1 ~ 50 重量% 含有することを特徴とする無毒性防汚塗料組成物に関する。

次に、本発明の防汚塗料を構成する主要成分について説明する。

#### 反応硬化形シリコーン樹脂組成物：

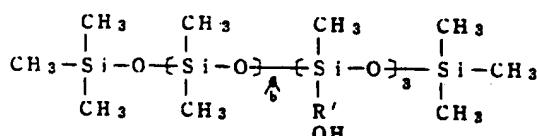
本発明に用いる反応硬化形シリコーン樹脂組成物は、室温 (約 80 °C 以下)、加熱 (約 80 °C 以上) もしくは紫外線 (または電子線) 照射などによって化学的に反応して硬化するシロキサン結合を有するオルガノポリシロキサンを主成分とするものである。該オルガノポリシロキサンは硬化反応性官能基および有機基が Si に直接結合したものであり、硬化反応性官能基としては水酸基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基などがあり、有機基としてはメチル基、エチル基、ビニル基、ハロアル

キル基、フェニル基などである。さらに、該オルガノポリシロキサンに、加水分解可能な基（例えばアセトキシ基、ケトキシム基など）を有する多官能シラン化合物を架橋剤として、亜鉛、鉄、コバルト、スズなどのオクチル酸塩、ナフテン酸塩、過酸化物、有機アミンなどを硬化触媒として、それぞれから選ばれた1種以上を配合することもできる。これらは、室温もしくは加熱することによって、加水分解、脱アルコール、脱酢酸、脱ヒドロキシルアミン反応などによって硬化する。また、ビニル基を有するオルガノポリシロキサンを用いると電子線または紫外線の照射により硬化させることができる。紫外線照射の場合は光増感剤を添加する必要がある。さらに具体的には、KE42RTV・KE44RTV、KR2706、KE45TS（これらはいずれも信越化学工業製商品名）、SE9140、SH237（これらはトーレ・シリコーン社製商品名）、ベルガンC、FSXR-2622（Dow Corning社製商品名）等が用いられる。



[R'は、脂肪族炭化水素基を表わす]

や下記式で表わされるSF8428（トーレ・シリコーン社製品、2級水酸基1.4%、平均分子量6,000）



[R'は脂肪族炭化水素基を表わす]

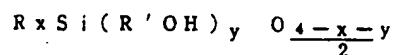
をはじめ、DKQ8-778、DKQ8-779

(Dow Corning社製品)等が挙げられる。

本発明で用いる水酸基含有シリコーン樹脂は、250～200,000、好ましくは1,000～50,000の範囲の平均分子量を有するものである。分子量が250より小さい場合は塗膜の耐久性、乾燥性等に劣り、また分子量が200,000より大きい場合は塗膜の防汚性、造膜性等に劣る。

#### 水酸基含有シリコーン樹脂：

本発明に用いる水酸基含有シリコーン樹脂は、一般式



[式中、Rは水素、C<sub>1</sub>～<sub>10</sub>アルキル基、アリール基又はアラルキル基、R'はエーテル基、エステル基、-NH-を介在してもよいC<sub>1</sub>～<sub>10</sub>の2価炭化水素基を示し、そしてx及びyはそれぞれ0.01～4の値で、かつx+yは4以下の値を示す]

で表わされ、Siに有機基を介して水酸基が導入された平均分子量250～200,000、好ましくは1,000～50,000のオルガノポリシロキサン樹脂である。

このような水酸基含有シリコーン樹脂としては、例えば下記式で表わされるSF8427（トーレ・シリコーン社製品、1級水酸基含有量1.8%、平均分子量2,400）

また、該水酸基含有シリコーン樹脂は、0.1～1.5重量%の範囲の水酸基含有量を有することが好ましい。

これらの水酸基含有シリコーン樹脂は、反応硬化形シリコーン樹脂組成物と前記した割合で、すなわち1～50重量%、好ましくは2～30重量%配合され、室温硬化、加熱硬化又はエネルギー線照射等によって硬化させた塗膜は、非常にすぐれた防汚性を示す。水酸基含有シリコーン樹脂の添加量が1重量%未満では防汚性の効果が小さく、他方50重量%より多い場合は、塗膜の硬化性が悪くなるために、防汚塗膜に必要な耐久性のある塗膜が得られない。

また、本発明の無毒性防汚塗料組成物には、必要に応じて塩素化パラフィン、固体パラフィン等を該組成物100重量部に対し約10重量部以下の範囲で配合することができ、さらに、要求される塗膜性能に応じて体质顔料、着色顔料、防食顔料等の顔料、可塑剤、タレ止め剤及び防汚剤等を配合することができる。

## 〔作用〕

従来、ミクロモザイク構造を有するものは、その表面へのタンパク質の吸着、バクテリアの着生、さらに珪藻、大型生物の生長を阻止する効果があると提唱されている。本発明に用いる水酸基含有シリコーン樹脂は、その樹脂の構成としてポリシリコキサン結合を有し、かつ該Siにアルキル基等の有機基及びSiに脂肪族炭化水素基を介して水酸基を有し、疎水基及び親水基を同時に分子中に有するものであって、該疎水基は水酸基含有シリコーン樹脂と組合わせて用いる反応硬化形シリコーン樹脂とすぐれた相溶性を示し、また親水基は該反応硬化形シリコーン樹脂と相溶せず分離した形で存在し形成される塗膜はミクロモザイク構造を形成しているものと推測される。而して、本発明の防汚塗料組成物は毒物を使用しないでも優れ防汚性能を長期間にわたって維持するものと考えられる。

## 〔実施例〕

次に実施例により本発明をさらに説明するが、本発明は実施例のみに限定されることはない。なお実施例、比較例中の「部」は特に断わらない限り重量部を示す。

## 実施例および比較例

表-1に示した組成に基づいて無毒性防汚塗料を製造した。このうち、比較例1は反応硬化形シリコーン単独であり、そして比較例2の防汚塗料は毒性防汚剤を含むものであり、その組成は、塩化ビニル樹脂／ロジン／トリクロレシルホスフエート／亜酸化銅／トリフルエニル錫ハイドロオキサイド／硫酸バリウム／タルク／弁柄／メチルイソブチルケトン／キシロール=5.5／5.5／2.0／3.0／1.0／4／1.1／1.0／1.1／1.1である。

## 性能試験結果

上記の実施例および比較例で得た防汚塗料、大きさ $100 \times 300 \times 2$ mmのサンドblast処理鋼板にシンクエボキシ系ショーブプライマー（乾燥膜厚15μ）およびエボキシ系防汚塗料

（同200μ）をあらかじめ塗装した被塗板に、乾燥膜厚が100μになるよう塗装して試験塗板とした。このように作成した試験板は、室温で7日間防湿させ、三重県鳥羽湾内に12ヶ月浸漬した後防汚性を観察し、結果を表-2に示した。

なお、実施例1～7及び比較例1は海水を汚染せず良好であったが比較例2は海水を汚染して悪かった。

## 表-1において

(※1)～(※4)は、いずれも反応硬化型シリコーン化合物であり、前記した各社の商品名である。

(※5)～(※7)は、それぞれ水酸基含有シリコーン樹脂であり、前記した各社の商品名である。

(※8)は、微粉けい酸であり、デグサ社（西独）商品名である。

BEST AVAILABLE COPY

表一 1

成 分 配合例	実 施 例							比較例
	1	2	3	4	5	6	7	
KE 42RTV (※1)	40							50
KE 44RTV (※2)		35						
SH 237 (※3)			35	25	30			
FS XR-2622 (※4)						45	40	
SF 8428 (※5)	10		15	25				
DK Q8-778 (※6)		15			20	5		
DK Q8-779 (※7)							10	
エロジルK200 (※8)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
キシレン	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5
合 計 (固形分)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表一 2

塗料 結果	浸 海 防 汚 性	
	アオノリの付着	フジツボの付着
実 施 例	1	0 %
	2	0 %
	3	0 %
	4	0 %
	5	0 %
	6	0 %
	7	0 %
比 較 例	1	30 %
2	0 %	0 %

## 〔本発明の効果〕

本発明の組成物より得られる塗膜は、無毒で長期間にわたってすぐれた防汚性を示すものである。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社

BEST AVAILABLE COPY